

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
29 novembre 2001 (29.11.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/90017 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C03C 25/40, 25/28

Eric [FR/FR]; 266, rue Richelieu, F-73490 La Ravoire
(FR). AUGIER, Eric [FR/FR]; 8ter, rue de Picolet,
F-41100 Naveil (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/01589

(74) Mandataires : CARDIN, Elise etc.; Saint-Gobain
Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervil-
liers (FR).

(22) Date de dépôt international : 23 mai 2001 (23.05.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/06613 24 mai 2000 (24.05.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-
GOBAIN VETROTEX FRANCE S.A. [FR/FR]; 130, av-
enue des Follaz, F-73000 Chambéry (FR).

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasi-
en (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

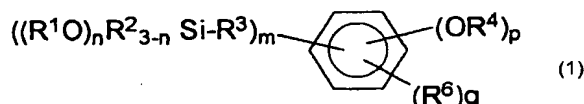
(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DALLIES,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: SIZING COMPOSITION FOR GLASS YARNS, RESULTING YARNS AND USE THEREOF IN CEMENT PROD-
UCTS

(54) Titre : COMPOSITION D'ENSIMAGE POUR FILS DE VERRE, CES FILS ET LEUR UTILISATION DANS DES PRO-
DUITS CIMENTAIRES



a hydrogen atom or an alkyl or phenyl group of 1 to 6 carbon atoms; R³ is a hydrocarbon chain, linear or branched, saturated or unsaturated, optionally substituted, advantageously comprising 2 to 20 carbon atoms; R⁴ is a hydrogen atom or a linear or branched alkyl group of 1 to 4 carbon atoms, or a -CO-R⁵ group, wherein R⁵ is a hydrogen atom or an alkyl or alkoxy group, linear or branched, of 1 to 4 carbon atoms; R⁶ is a polar group in particular carbonyl or amino; n is an integer from 1 to 3; m is an integer from 1 to 3; p is a non-null integer; q is a null or non-null integer, with p + m + q ≤ 6. The invention is useful for producing glass yarns designed to reinforce cement products.

(57) Abstract: The invention concerns a sizing composition for glass yarns, containing at least a bonding agent in a water base liquid carrier, comprising at least a silane additive bearing at least a function capable of complexing calcium. Preferably, at least one additive is selected among the compounds of formula (1) wherein R¹ is an alkyl, or a C₁-C₆ acyl, or phenyl group; R² is

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition d'ensimage pour fil de verre, renfermant au moins un agent collant dans un véhicule liquide à base aqueuse, comprenant au moins un additif silane portant au moins une fonction capable de complexer le calcium. De préférence, au moins un additif est choisi parmi les composés de la formule (1) dans laquelle, R¹ est un groupe alkyle, ou acyle de 1 à 6 atomes de carbone ou phényle; R² est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou phényle de 1 à 6 atomes de carbone; R³ est une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, éventuellement substituée, comportant avantageusement de 2 à 20 atomes de carbone; R⁴ est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 4 atomes de carbone, ou bien un groupe -CO- R⁵, où R⁵ est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou alcoxy linéaire ou ramifié de 1 à 4 atomes de carbone; R⁶ est un groupe polaire notamment carbonyle ou amino; n est un entier de 1 à 3, m est un entier de 1 à 3, p est un entier non nul, q est un entier nul ou non, avec p + m + q ≤ 6. Application à la réalisation de fils de verre destinés au renforcement de produits cimentaires.

WO 01/90017 A1

WO 01/90017 A1



Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

5 COMPOSITION D'ENSIMAGE POUR FILS DE VERRE, CES FILS
ET LEUR UTILISATION DANS DES PRODUITS CIMENTAIRES

10 La présente invention se rapporte au domaine des matériaux filamenteux de
renforcement et concerne plus particulièrement des fils de verre destinés au
renforcement de matières, notamment minérales, lesdits fils et/ou lesdites matières
étant susceptibles d'être exposés à un milieu corrosif. L'invention concerne également
la composition employée pour revêtir les fils (dite composition d'ensimage), ainsi que
15 l'utilisation des fils dans des produits cimentaires et les produits ainsi obtenus.

L'utilisation de fils de verre (ou par abus de langage « fibres » de verre)
comme matériau de renforcement est bien connue. Ces fils sont constitués de
filaments réunis en un fil et revêtus d'une composition d'ensimage destinée
notamment à protéger les fils de l'abrasion et éventuellement à compatibiliser le fil
20 avec le matériau où il sera utilisé comme renfort.

Dans le cas de fils destinés à être utilisés dans des milieux corrosifs, tels que
les matrices de produits cimentaires ou bien dans des produits eux-mêmes mis en
œuvre dans des conditions corrosives (contact permanent avec eau, sels, acide), on
choisit une composition de verre adaptée pour avoir une résistance accrue dans les
25 conditions considérées. Ainsi, pour la réalisation de fils ayant une résistance chimique
améliorée dans le milieu basique d'une matrice cimentaire, on connaît des
compositions de verres dits alcali-résistants qui contiennent généralement une
proportion importante d'oxyde de zirconium. A titre d'information, on pourra se
référer au document GB-A-1 290 528.

30 Néanmoins, ces fils de verre restent sujets à une certaine dégradation, bien
que réduite, dans le milieu cimentaire, et des modes de protection complémentaires

ont été proposés, notamment en incorporant des additifs à la composition d'ensimage.

Ainsi, le document FR-A-2 235 888 indique comme matériau protecteur à incorporer dans la composition du revêtement, un composé aromatique mono- ou polycyclique porteur d'au moins trois groupes hydroxyles sur le, ou le cas échéant au moins un, noyau aromatique. Comme exemples particuliers de tels composés protecteurs on cite le pyrogallol, une hydroxy-hydroquinone, le phloroglucinol, l'acide gallique, le gallate de propyle, ou autres acides trihydroxybenzoïques ou dérivés.

FR-A-2 318 833 décrit un acide dihydroxybenzoïque en tant que composé protecteur capable d'empêcher ou de réduire la formation au voisinage des fils de cristaux d'hydroxyde de calcium à partir de la solution saturée d'hydroxyde de calcium présente dans le ciment (composé dit anti-cémentation).

FR-A-2 370 705 enseigne d'inclure dans la composition de revêtement un ester hydrosoluble formé par réaction d'un acide carboxylique aromatique trihydroxy- ou dihydroxy- substitué, notamment acide gallique ou dihydroxybenzoïque, avec un alcool dont la molécule comporte au moins deux radicaux hydroxy.

Ces solutions apportent des améliorations quant à la résistance de produits cimentaires renforcés avec les fils ainsi préparés, mais l'effet est parfois limité dans la durée semble-t-il par un phénomène de piégeage du composé protecteur au sein du revêtement déposé sur le fil, phénomène qui empêcherait le composé de réagir comme il se doit avec l'environnement alcalin.

En outre, la présence de ces additifs dans la composition d'ensimage n'est pas sans incidence sur la qualité du fil obtenu, de sorte que les autres propriétés du fil peuvent être affectées de manière nuisible, et le fil peut se révéler inadapté pour certaines applications.

C'est ainsi qu'on peut observer que la présence d'ester gallique ou composé équivalent dans certains ensimages peut perturber l'intégrité du fil, ce qui rend sa mise en œuvre très difficile dans des techniques où le fil est travaillé à sec ou mélangé à sec avec les composants du produit cimentaire. C'est par exemple le cas pour la fabrication de produits composites ciment-verre par projection simultanée de fil coupé et de ciment en direction d'un moule. Dans ce cas particulier, un manque d'intégrité du fil entraîne formation de bourre ou de peluches qui encrassent les

organes du dispositif de projection, ou même s'envolent dans l'environnement de l'opérateur avec une gêne notable pour ce dernier.

Ce problème nécessite alors une adaptation de la base de l'ensimage avec des matières qui peuvent influencer sur le coût du produit.

5 L'invention a pour but de proposer une composition d'ensimage capable de protéger efficacement un fil de verre dans un milieu corrosif, tel qu'une matrice cimentaire hydratée sans nuire à l'aptitude à la mise en œuvre du produit.

Ce but, ainsi que d'autres qui apparaîtront par la suite a été atteint en incorporant à la composition d'ensimage un additif de type silane portant au moins une
10 fonction capable de complexer le calcium Ca^{++} .

A cet égard, l'invention a pour objet une composition d'ensimage renfermant au moins un agent collant dans un véhicule liquide à base aqueuse, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un additif de type silane portant au moins une fonction capable de complexer le calcium.

15 Il a été constaté que des groupes fonctionnels aptes à réagir avec l'hydroxyde de calcium environnant par complexation du calcium peuvent jouer efficacement leur rôle sans nuire à l'intégrité du fil, s'ils sont portés par un silane. Une tentative d'explication peut être que la chaîne siliciée permettrait de conserver les groupes actifs à proximité du verre par interaction polaire du verre et du silane, en
20 empêchant toutefois une incorporation irréversible des groupes actifs dans le revêtement déposé sur le verre, de sorte que les fonctions réactives seraient disponibles sans interaction néfaste avec les autres composants du revêtement.

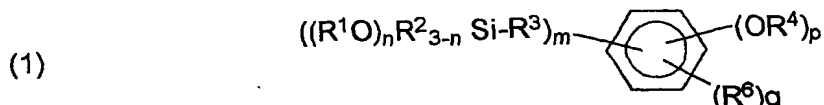
De préférence, l'additif silane comporte au moins un noyau benzénique portant au moins deux substituants, identiques ou différents, capables de complexer le
25 calcium, c'est-à-dire que les deux substituants forment ensemble une fonction complexant le calcium.

Avantageusement, au moins un groupe porteur de fonction complexant le calcium est du type mono- ou poly-hydroxyphényle, de préférence du type ortho-diphénol ou ortho-triphénol, où les groupements hydroxyle sont éventuellement au
30 moins en partie sous forme étherifiée ou bloquée par des groupes protecteurs, notamment acyle ou carbonate. Au moins un groupe carbonyle peut éventuellement

4

substituer le phényle en ortho d'un hydroxyle.

L'additif de type silane peut avantageusement être choisi parmi les composés de formule (1) ci-dessous :

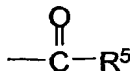


5

dans laquelle :

- R^1 est un groupe alkyle, phényle ou acyle de 1 à 6 atomes de carbone,
- R^2 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 6 atomes de carbone ou phényle,
- R^3 est une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, éventuellement substituée, comportant avantageusement de 2 à 20 atomes de carbone,
- R^4 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 4 atomes de carbone, ou bien un groupe

15



où R^5 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou alcoxy linéaire ou ramifié de 1 à 4 atomes de carbone,

- R^6 est un groupe polaire, notamment carbonyle ou amino
 - n est un entier de 1 à 3,
 - m est un entier de 1 à 3,
 - p est un entier non nul
 - q est un entier nul ou non avec $p + m + q \leq 6$,
- et lorsque n , m , p ou q est supérieur à 1, les groupes R^1 , respectivement R^2 , R^3 , R^4 , R^5 ou R^6 peuvent être identiques ou différents.

25

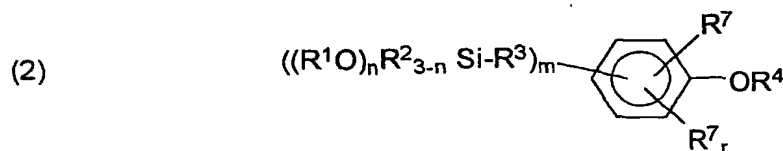
Les composés de type monohydroxyphényle ou dérivé ($p = 1$) sont capables de complexer le calcium dès lors que deux molécules voisines peuvent mettre à

contribution chacune leur groupe hydroxy.

Toutefois, compte tenu de l'encombrement stérique relatif que peuvent présenter les composés de formule (1), on préfère les silanes :

- dérivés de poly-hydroxyphényle ($p \geq 2$), avantageusement avec au moins deux groupes hydroxyle portés par deux atomes de carbone benzéniques voisins (position relative ortho) ; ou
 - dérivés de carbonyl-hydroxyphényle ou amino-hydroxyphényle ($p \geq 1$; $q \geq 1$), avantageusement avec un hydroxyle et un carbonyle ou amino portés par deux atomes de carbone benzéniques voisins (position relative ortho).
- 10 Ceci assure la présence des deux groupes complexants à bonne distance respective pour interagir avec le calcium.

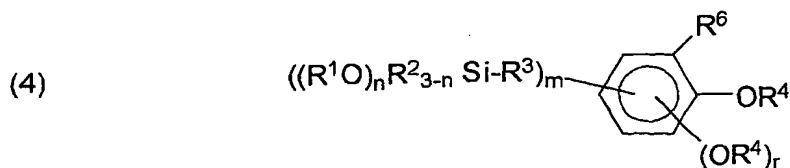
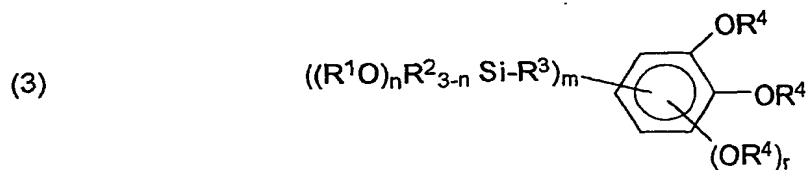
Parmi les composés de formule (1), on préfère donc particulièrement les composés de formule (2) ci-dessous :



15 dans laquelle :

- $R^7 = OR^4$ ou R^6 , où R^4 et R^6 ont les significations précédentes,
- $r = 0$ ou 1.

Parmi ces composés, on considère comme avantageux les composés de formule (3) et (4) ci-dessous :



Pour des raisons d'encombrement stérique, il est généralement préférable de choisir $m = 1$ dans les formules (1), (2), (3) ou (4).

D'autre part, une bonne affinité du silane pour le fil de verre est obtenue avec $n = 2$ ou 3 , de préférence 3 , dans les formules (1), (2), (3) ou (4).

5 Des exemples de signification des groupes R sont les suivants :

- R^1 peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, butyle, notamment n-butyle, acyle, formyle, phényle. On préfère les groupes méthyle, formyle, acyle, en raison de la rapidité de l'hydrolyse des groupes méthoxysilyle, formyloxysilyle ou acétoxysilyle correspondants en hydroxysilyles qui interagissent avec les hydroxyles de surface du

10 verre ;

- R^2 peut être avantageusement un groupe éthyle de 1 à 4 atomes de carbone, notamment un groupe méthyle ou éthyle ;

- R^3 peut comporter avantageusement de 2 à 6 atomes de carbone, notamment de 2 à 4. Il peut s'agir notamment d'un radical alkylène en C_2-C_4 , notamment éthylène

15 $-CH_2-CH_2-$, propylène $-CH_2-CH_2-CH_2-$:

- R^4 peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, butyle, de préférence méthyle, ou bien un groupe $-(CO)-R^5$ où R^5 est, par exemple, un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, éthyle ou un groupe méthoxy, éthoxy, propoxy, butoxy, isopropoxy.

Un groupe $-(CO)-R^5$ a pour effet de bloquer ou protéger le radical hydroxy sur lequel il est attaché, ce qui améliore la stabilité du silane phénolique au stockage. En effet, les groupes hydroxyles phénoliques peuvent avoir tendance à réagir avec le/les groupe(s) alcoxysilyle ou acyloxysilyle du silane par transestérification avec risque de formation d'oligomères, qui augmenteraient la viscosité de la composition liquide dans laquelle on introduit le silane. Cet effet protecteur est particulièrement intéressant dans le cas des polyhydroxyphénylsilanes ($R^7=OR^4$ dans la formule 2).

20 De préférence, dans un composé de formule (1) (2) ou (3) au moins un groupe R^4 est un groupe $-(CO)-R^5$.

En fonction de la cinétique de déblocage du groupe protecteur dans le milieu liquide de la composition d'ensimage, cette dernière peut renfermer à un instant donné soit essentiellement du silane bloqué, soit essentiellement du silane déblocé, soit un mélange des deux en des proportions variables.

30

La réaction de déblocage génère comme sous-produits un acide R^5COOH quand R^5 est H ou un alkyle, ou CO_2 et un alcool R^5H quand R^5 est un alcoxy.

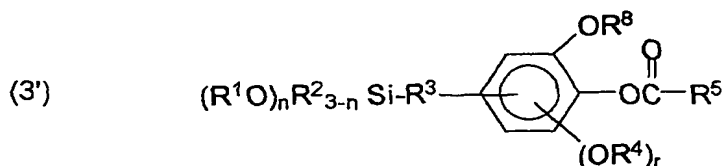
Il est avantageux de choisir R^5 pour que ces sous-produits ne gênent pas la composition d'ensimage, soit s'éliminent de la composition à un stade quelconque de sa fabrication ou de son utilisation, par exemple par évaporation ou volatilisation.

Certains groupes bloquants peuvent aussi être préférés parce qu'ils favorisent la solubilité du silane dans le milieu de la composition.

A titre indicatif, le groupe protecteur formyle $H-CO-$ ($R^5 = H$) se débloquent rapidement dans l'eau et son caractère hydrophile augmente la solubilité du silane dans l'eau.

Un autre groupe protecteur préféré est le groupe acétyle CH_3-CO- ($R^5 = CH_3$).

Une classe de silanes intéressants est ainsi formée de ceux répondant à la formule (3') ci-dessous :



15

dans laquelle :

- R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 ont la signification indiquée plus haut,
- R^8 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 4 atomes de carbone, notamment méthyle ou éthyle,
- $r = 0$ ou 1, de préférence 0.

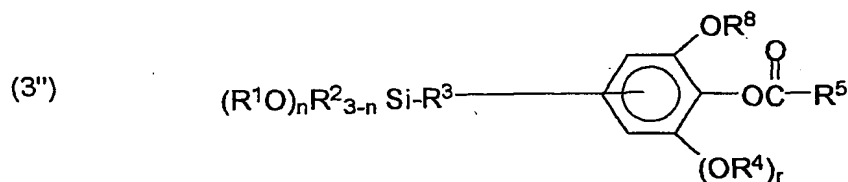
20

On préfère tout particulièrement un groupe méthyle pour R^8 , car le groupe méthoxy substituant le cycle aromatique augmente la solubilité dans l'eau du silane.

On préfère que tous les groupes hydroxyle ou dérivés substituant le noyau benzénique soient portés par des atomes de carbone voisins, notamment suivant la formule (3'') ci-dessous :

25

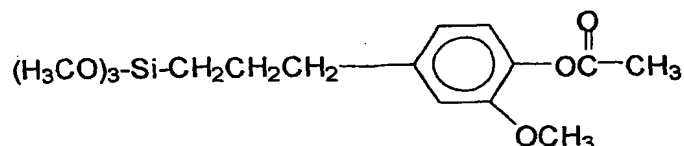
8



où R⁴ est, de préférence, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle.

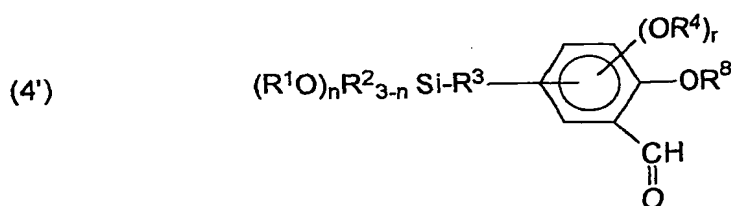
Très avantageusement, la chaîne R³ est en position para par rapport au groupe -O-CO-R⁵.

5 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition comprend au moins un silane de formule (3'') dans laquelle R³ est en para de -O(CO)R⁵ et R¹ = R⁵ = R⁸ = CH₃, n = 3, R³ = -(CH₂)₃-, q = 0, à savoir le 3-(4-acétoxy-3-méthoxyphényl) propyl-triméthoxysilane



10

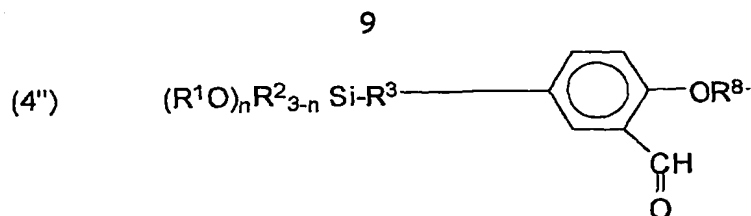
Une autre classe de silanes intéressants est formée de ceux répondant à la formule (4') ci-dessous :



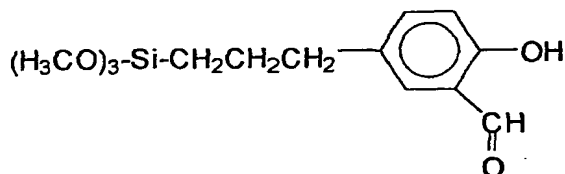
15 dans laquelle R¹, R², R³, R⁴, R⁸ ont les significations précédentes.

Dans cette classe, la chaîne R³ est très avantageusement en para par rapport à OR⁸, et r est de préférence égal à zéro.

On préfère les composés de formule (4'') ci-dessous :



Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition comprend au moins un silane de formule (4'') dans laquelle $R^1 = CH_3$, $n = 3$, $R^3 = -(CH_2)_3-$, $R^8 = H$, à savoir le 3-(4-hydroxy-3-carbonylphényl) propyl-triméthoxysilane



De manière générale, une composition d'ensimage comprend des matières dites actives dans un véhicule liquide, généralement à base d'eau.

La composition comprend généralement de l'ordre de 70 à 98%, notamment 80 à 95%, en poids de véhicule aqueux, et se présente sous forme d'une dispersion, suspension, émulsion, ou mélange d'émulsion(s) et/ou de suspension(s), ou d'une solution.

Parmi les matières actives, la matière prépondérante est un agent collant ou un système d'agents collants pour un total de l'ordre de 50 à 75% en poids de l'extrait sec de la composition.

Un agent collant est destiné à assurer la liaison des filaments entre eux au sein des fils ; il s'agit généralement de substances de type polymère ou prépolymère généralement réticulable. A titre d'exemple, on peut citer des collants :

- à base de résine époxy, notamment un dérivé époxydé de bisphénol, résine époxyphénol novolaque, phénylglycidyléther, ou
- à fonction polyester notamment à base de polyacétate de vinyle, par exemple un polyacétate de vinyle réticulable contenant des motifs N méthylolacrylamide, ou

bien à base d'un copolymère d'acétate de vinyle et d'une oléfine telle que l'éthylène, ou encore à base d'un mélange de polyacétate de vinyle et d'un autre polyester à dérivé d'anhydride maléique et d'éthylèneglycol.

Le taux de silane(s) répondant à la définition de l'invention au sein de la composition d'ensimage est généralement de l'ordre de 2 à 20% en poids de l'extrait sec, avantageusement de 4 à 18%, de préférence de 6 à 16%, l'amélioration des propriétés mécaniques après vieillissement des composites augmentant généralement avec ces taux. Au voisinage du taux limite de 20%, le coût de la composition devient très important sans amélioration notable des propriétés.

10 Outre au moins un silane tel que précédemment mentionné, la composition d'ensimage selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs autres silanes jouant généralement le rôle d'agents de couplage, notamment un ou des silanes couramment utilisés dans les ensimages tels que le gamma méthacryloxypropyltriméthoxy silane, le gamma glycidoxypropyltriméthoxy silane, le (N-benzylaminoéthyl)aminopropyl-
15 triméthoxysilane etc..., ce ou ces silanes pouvant contribuer au couplage entre les fils de verre et la matière renforcée. Dans ce cas, le taux du ou des silanes autres que le silane défini selon l'invention peut être généralement de l'ordre de 5 à 10% en poids et, de préférence 1 à 5 % en poids de l'extrait sec de la composition selon l'invention, le taux maximal de silane(s), tous silanes confondus, n'excédant pas 25% en poids de
20 l'extrait sec de la composition selon l'invention. La composition d'ensimage peut également comprendre d'autres agents de couplage tels que des titanates, zirconates, etc. ou des composés organiques facilitant le couplage des fils de verre à certaines matières organiques.

Outre les composants précédemment mentionnés, la composition selon
25 l'invention peut également comprendre d'autres composants, notamment des composants couramment utilisés dans les compositions d'ensimage tels que des agents lubrifiants, ou encore un ou des agents filmogènes, agent textile, agent antistatique, agent émulsifiant, agent tensioactif, agent mouillant, etc..., la proportion de ces agents étant préférentiellement inférieure à 30% en poids de l'extrait sec de la
30 composition. Dans la plupart des cas, la composition comprend au moins un agent lubrifiant, par exemple un ester d'acide gras ou un dérivé d'alcool gras, la proportion

d'agent lubrifiant étant de préférence d'au moins 5% en poids de l'extrait sec de la composition. La composition peut également comprendre un agent hydrophobe destiné à maintenir le degré d'humidité d'une matière cimentaire hydratée autour des fils de verre pour une bonne imprégnation de ceux-ci.

5 La composition d'ensimage peut être obtenue en mélangeant directement tous les composants ou en ajoutant les composants en plusieurs étapes. Généralement le silane peut être ajouté à la composition sous forme hydrolysé, dans un alcool par exemple du méthanol éventuellement en mélange avec de l'eau. Il peut aussi être mélangé à un agent collant en émulsion ou en dispersion. Après mélange des
10 composants, un véhicule liquide généralement aqueux est ajouté au mélange afin d'obtenir la composition et les propriétés désirées.

L'invention a également pour objet des fils de verre revêtus d'une composition d'ensimage telle que décrite précédemment.

15 La composition est généralement déposée sur les filaments de verre avant leur rassemblement en fils au stade de la fabrication de ceux-ci.

De façon générale, la fabrication des fils de verre selon l'invention se fait de la façon suivante : des filets de verre fondu sont étirés mécaniquement sous la forme d'une ou plusieurs nappes de filaments continus à partir des orifices d'une ou plusieurs filières, puis les filaments sont revêtus de la composition d'ensimage selon
20 l'invention avant d'être rassemblés en un ou plusieurs fils. Ces fils peuvent ensuite être bobinés sur des supports en rotation avant de subir d'autres opérations (extraction en vue d'une coupe indirecte, tissage...), être répartis sur des convoyeurs en mouvement ou encore être coupés après formation par l'organe servant à les étirer (coupe directe sous filière). La présentation des fils varie ainsi en fonction de
25 l'application envisagée. Les fils de verre selon l'invention peuvent notamment se présenter sous forme d'enroulements de fils continus (stratifils, gâteaux, cops...), sous forme de fils coupés, de mats (nappes de fils continus entremêlés), de tresses, de rubans, de réseaux, etc. ces différents fils étant généralement composés de filaments de diamètre compris entre 5 et 24 μm .

30 Les fils de verre selon l'invention sont principalement destinés à être exposés à des milieux corrosifs, tels que des matières cimentaires hydratées. A cet égard, les

- fils sont avantageusement obtenus à partir d'un verre dit alcali-résistant, qui renferme généralement de l'oxyde de zirconium ZrO_2 .

Ces fils peuvent être choisis parmi tous les fils de verre alcali-résistant existants (tels que ceux décrits dans les brevets GB 1 290 528, US 4 345 037, US 4 036 654, US 4 014 705, US 3 859 106, etc.) et comprennent de préférence au moins 5% en moles de ZrO_2 . Selon un mode de réalisation de l'invention, le verre constitutif des fils comprend SiO_2 , ZrO_2 et au moins un oxyde alcalin, de préférence Na_2O , comme principaux constituants.

Une composition de verre alcali-résistant particulièrement utilisée pour réaliser les fils de verre selon l'invention est la composition décrite dans le brevet GB 1 290 528, composée principalement des composants suivants dans les proportions exprimées en pourcentages molaires : 62-75% SiO_2 ; 7-11% ZrO_2 ; 13-21% R_2O ; 1-10% $R'O$; 0-4% Al_2O_3 ; 0-6% B_2O_3 ; 0-5% Fe_2O_3 ; 0-2% CaF_2 ; 0-4% TiO_2 ; R_2O représentant un ou des oxyde(s) alcalin(s), de préférence Na_2O et, éventuellement (jusqu'à 2%) Li_2O , et $R'O$ étant un ou des composants choisis parmi les oxydes alcalino-terreux ZnO et MnO .

La quantité d'ensimage déposée sur les fils de verre, également nommée perte au feu, est préférentiellement comprise entre 0,2 et 4% en poids des fils, notamment de l'ordre de 0,5 à 3%, notamment de 1 à 2,5%.

Les fils selon l'invention peuvent être utilisés pour réaliser des composites à base de matières cimentaires (ciment, béton, mortier, gypse, laitier, composés formés par réaction de chaux, de silice et d'eau...). Les fils confèrent des propriétés mécaniques après vieillissement améliorées, notamment en ce qui concerne la ductilité des composites. Les fils sont également adaptés à la réalisation de composites par projection dans un moule ouvert.

Ces applications sont aussi des objets de l'invention.

D'autres aspects caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront de la description des exemples illustratifs suivants.

Les exemples suivants font appel à des tests de mise en œuvre du fil de verre et des tests mécaniques sur un composite qui sont décrits ci-après de façon commune.

1) Aptitude à la projection :

La technique de la projection utilise un équipement dans lequel un fil de verre continu enroulé sur une bobine (roving) est guidé par l'intermédiaire d'embarrages (anneaux) vers un coupeur pour une coupe en continu ; en sortie du coupeur, le fil coupé est envoyé dans une buse de projection où il est mêlé à un flux de ciment hydraté ; la buse projette simultanément les fibres et le ciment sur la surface d'un moule ouvert. Au cours de ces étapes, il peut apparaître de la bourre et la formation de dépôts collants lors du passage du fil dans les embarrages, dues au frottement du fil sur ces derniers qui casse de petits filaments du fil ou qui dépose une partie de l'ensimage sur les anneaux. D'autre part, en sortie du pistolet de projection le fil coupé peut perdre de son intégrité en formant des peluches qui sont moins efficaces qu'un fil intègre en renfort dans un composite.

Dans le test d'aptitude à la projection, on fait passer du fil à sec sans ciment dans le dispositif et on évalue visuellement les trois critères bourre, dépôt collant, intégrité. En donnant un + à chaque critère satisfaisant et un - dans le cas contraire, la note peut varier comme suit :

--- très mauvais ; - mauvais ; + bon ; +++ très bon.

2) Résistance en traction d'un fil dans le ciment :

Ce test consiste à noyer un fil de verre dans un cube de ciment composé de : 75 parties en poids de CPA 52.5 ; 25 parties en poids de sable ; 32 parties en poids d'eau.

Le cube est soumis à des conditions de mûrissement et de vieillissement de 4 jours dans de l'eau chaude à 80°C.

On mesure ensuite la contrainte à la rupture du fil en traction. Le résultat de la mesure est conventionnellement nommé « Contrainte SIC » (Strand In Cement) exprimée en MPa.

Cette mesure est principalement sensible à l'attaque alcaline du verre par le ciment, et l'est beaucoup moins à la cémentation (précipitation de cristaux de Ca(OH)_2 dans la matrice). Dans le cadre des exemples selon l'invention, cette mesure permet de vérifier si l'additif compromet ou pas la fonction protectrice de la gaine d'ensimage entourant les filaments de verre.

3) Résistance en flexion de produits plans :

Ces produits sont fabriqués par projection simultanée de fil de verre coupé et de ciment à raison de 5% en poids de fibres de verre, par rapport au poids total du composite :

5 Les plaques ainsi fabriquées sont entreposées pendant une période de mûrissement de 28 jours, puis sont découpées en éprouvettes soumises à un test de flexion 4 points (norme EN 1170-5).

On mesure la contrainte à rupture (MOR) et l'allongement à rupture (ϵ_{MOR}) après différentes échéances de vieillissement accéléré (14 et 28 jours à 60°C ou 28
10 et 56 jours à 50°C).

L'allongement à la rupture est représentatif de la ductilité du composite très sensible à la cémentation et, par conséquent, de l'efficacité de l'additif complexant.

EXEMPLE 1

Dans cet exemple, des filaments de verre de 14 μm de diamètre sont obtenus
15 par étirage de filets de verre fondu, ce verre étant un verre alcali-résistant de composition suivante exprimée en pourcentages pondéraux :

	SiO_2	61,6%
	Al_2O_3	0,9%
	ZrO_2	16,8%
20	CaO	5,4%
	Na_2O	14,7%
	K_2O	0,3%
	Fe_2O_3	0,05%
	Fluor	0,26%
25	TiO_2	0,1%
	SO_3	0,05%

Ces filaments sont revêtus, pendant leur trajet avant rassemblement en fils, d'une composition d'ensimage comprenant (en pourcentages en poids de matière sèche) :

• agent collant :

- polyacétate de vinyle réticulable par motifs N méthylolacrylamide 66%

commercialisé sous la référence Vinamul 8828 par la société VINAMUL

- polyester dérivé d'anhydride maléique et d'éthylène glycol 7,3%

5 commercialisé sous la référence Neoxil 966 D par la société DSM ITALIA

• additif anti-cémentation

3-(4-acétoxy3-méthoxy phényl) propyltriméthoxysilane 15%

commercialisé par la société WITCO

• additif hydrophobe fluoré 3,2%

10 • lubrifiant : paraffine 6,4%

• agent de couplage :

(N benzylaminoéthyl)aminopropyltriméthoxysilane 2,6%

commercialisé sous forme d'un chlorhydrate en solution dans

du méthanol sous la référence Silquest A 1128 par la société WITCO

15 La composition d'ensimage est déposée sur le fil de verre avec une perte au feu de l'ordre de 2%.

Soumis aux tests 1) à 3) explicités plus haut, le fil démontre des propriétés consignées dans le tableau 1.

Pour le test 3), le fil a été mis en œuvre dans un ciment composé de :
20 100 parties en poids de CPA 52,5 ; 100 parties en poids de sable ; 1,8 parties de fluidifiant ; 36 parties en poids d'eau (rapport eau/ciment = 0,36).

EXEMPLE 2

Cet exemple illustre les propriétés d'un fil dont l'ensimage contient un autre additif de type silane complexant le calcium.

25 La composition d'ensimage est la même que celle de l'exemple 1, hormis que l'on remplace le 3-(4-acétoxy3-méthoxy phényl) propyltriméthoxysilane par du 3-(4-hydroxy-3-carbonylphényl) propyl-triméthoxysilane également commercialisé par la société WITCO.

30 La composition d'ensimage est déposée sur le fil de verre avec une perte au feu de l'ordre de 2% et les propriétés du fil soumis aux tests 1) à 3) sont présentées au tableau 1.

Afin de déterminer l'efficacité des additifs silane utilisés, on réalise deux exemples comparatifs.

EXEMPLE COMPARATIF 1

Cet exemple illustre les propriétés d'un fil dont l'ensimage ne contient pas d'additif complexant le calcium.

Dans l'exemple 1, on modifie donc la composition d'ensimage de la façon suivante :

• agent collant :		
	-polyacétate de vinyle réticulable par motifs N méthylolacrylamide	70,8%
10	Vinamul 8828	
	- plastifiant mélange 50/50 diéthylèneglycol dibenzoate	14%
	dipropylèneglycol dibenzoate	
	- polyester Neoxil 966 D	3,5%
	• additif hydrophobe fluoré	1,4%
15	• lubrifiant : paraffine	7,6%
• agent de couplage :		
	- (N benzylaminoéthyl)aminopropyltriméthoxysilane	2,6%
	Silquest A 1128	

EXEMPLE COMPARATIF 2

Cet exemple comparatif illustre les propriétés d'un fil dont l'ensimage contient un additif complexant le calcium qui n'est pas un silane, mais de l'ester gallique.

Dans l'exemple 1, on modifie la composition d'ensimage de la façon suivante :

• agent collant :		
	-polyacétate de vinyle réticulable par motifs N méthylolacrylamide	61,4%
25	Vinamul 8828	
	- plastifiant : mélange 50/50 diéthylèneglycol dibenzoate	11,1%
	dipropylèneglycol dibenzoate	
	- polyester anhydride maléique-éthylène glycol Neoxil 966 D	2,7%
	• ester gallique	14%
30	• additif hydrophobe fluoré	1,3%
	• lubrifiant : paraffine	7,2%

• agent de couplage :

(N benzylaminoéthyl)aminopropyltriméthoxysilane

2,3%

Silquest A 1128

TABLEAU 1

TEST	EXEMPLE 1	EXEMPLE 2	EXEMPLE COMPARATIF 1	EXEMPLE COMPARATIF 2
Aptitude à la projection	++	+	++	-
SIC	390	464	400	500
MOR 28 j 50°C	24	22	20	21
MOR 56 j 50°C	18	19	16	16
E _{MOR} 28 j 50°C	0,45	0,47	0,29	0,4
E _{MOR} 56 j 50°C	0,16	0,16	0,15	0,14

5 Ces résultats montrent que les additifs utilisés dans l'exemple 1 et 2 selon l'invention a un impact favorable sur le maintien des propriétés mécaniques du composite ciment-verre après vieillissement. La résistance mécanique (MOR) est ainsi améliorée, mais c'est surtout la ductilité des composites qui est affectée (amélioration de 40 à 50% pour un temps court de vieillissement) par rapport à
10 l'exemple comparatif 1.

Par rapport à l'exemple comparatif 2 qui utilise un additif anti-cémentation, on note un léger gain de résistance mécanique, mais surtout l'aptitude à la projection est nettement améliorée. Ceci montre que les additifs utilisés selon l'invention perturbe moins l'intégrité et la maniabilité du fil que l'additif de référence.

15 EXEMPLE 3

On reproduit l'exemple 1 en abaissant la teneur en silane complexant le calcium, à 6,5% en poids sec de l'ensimage.

La composition est employée avec une perte au feu, également plus faible, de 1,7%.

20 Les résultats sont consignés dans le tableau 2 où sont rappelés les résultats de l'exemple 1.

EXEMPLE 4

Dans cet exemple, on utilise une composition d'ensimage avec un agent collant modifié. La composition est donc comme suit :

- agent collant :
 - 5 -polyacétate de vinyle réticulable par motifs N méthylolacrylamide 64.5%
Vinamul 8828
 - copolymère acétate de vinyle-éthylène 16.5%
commercialisé sous la référence Mowilith DM 105 par la société Clariant
 - 3-(4-acétoxy3-méthoxy phényl) propyltriméthoxysilane 8%
10 commercialisé par la société WITCO
 - additif hydrophobe fluoré 1.3%
 - lubrifiant : paraffine 7.2%
 - agent de couplage :
 - (N benzylaminoéthyl)aminopropyltriméthoxysilane 2.3%
15 Silquest A 1128

Les résultats sont aussi présentés au tableau 2.

TABLEAU 2

TEST	EXEMPLE 1	EXEMPLE 3	EXEMPLE 4
Aptitude à la projection	++	++	++
SIC	390	n.d.	420
MOR 14 j 60°C	25	23	20
MOR 28 j 60°C	17	17	16
ϵ_{MOR} 14 j 60°C	0.48	0,40	0,63
ϵ_{MOR} 28 j 60°C	0.16	0,19	0,23

Il ressort de cette comparaison que les propriétés du fil sont toujours bonnes eu égard à l'aptitude à la projection et que les propriétés mécaniques restent bonnes malgré la réduction du taux de silane.

La modification de l'agent collant par substitution du polyester par un copolymère acétate de vinyle éthyléné conduit en outre à une augmentation

significative de la ductilité, y compris après des temps de vieillissement longs. On peut supposer que cela est dû au fait que le polymère lui-même résiste mieux à l'hydrolyse par le milieu alcalin du ciment lorsqu'il est partiellement substitué par des groupements éthylénés.

5 EXEMPLE 5

Le fil de l'exemple 1 est soumis au test de résistance mécanique 3) dans une matrice de ciment modifiée par l'adjonction de pouzzolane, qui est un additif du ciment connu pour réagir avec le calcium en solution et empêcher la précipitation d'hydroxyde de sodium.

- 10 La composition de ce ciment est la suivante : 100 parties en poids de ciment CPA 52,5 ; 100 parties en poids de sable ; 25 parties en poids de métakaolin ECC 501 ; 2 parties en poids de fluidifiant ; 36,5 parties en poids d'eau.

EXEMPLE 6

- 15 On teste cette fois le fil de l'exemple 4 dans la matrice cimentaire de l'exemple 5.

EXEMPLE COMPARATIF 3

On teste le fil de l'exemple comparatif 1 dans la matrice cimentaire de l'exemple 5.

Les résultats figurent au tableau 3 ci-dessous.

20

TABLEAU 3

	EXEMPLE 5	EXEMPLE 6	EXEMPLE COMPARATIF 3	EXEMPLE COMPARATIF 1
MOR 28 j 50°C	30	23	30	24
MOR 56 j 50°C	29	21	24	18
ϵ_{MOR} 28 j 50°C	1,01	1,1	0,92	0,45
ϵ_{MOR} 56 j 50°C	1,06	1,0	0,74	0,16

Ces résultats montrent que même dans une matrice adaptée pour améliorer les propriétés mécaniques du composite (comme le met en évidence la comparaison des exemples comparatifs 1 et 3), l'additif silane complexant utilisé selon l'invention apporte une amélioration supplémentaire en garantissant une tenue excellente des

propriétés mécaniques dans le temps (en particulier la ductilité pour des temps de vieillissement longs).

21

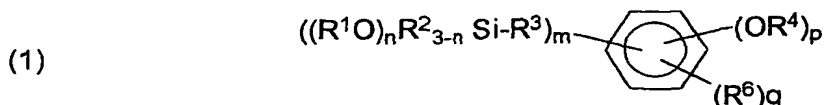
REVENDEICATIONS

1. Composition d'ensimage pour fil de verre, notamment de verre alcali-résistant, renfermant au moins un agent collant dans un véhicule liquide à base aqueuse, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un additif de type silane portant au moins une fonction capable de complexer le calcium.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'additif silane comporte au moins un noyau benzénique portant au moins deux substituants, identiques ou différents, capables de complexer le calcium.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'additif silane porte au moins une fonction de type mono- ou polyhydroxyphényle, où les groupements hydroxy sont éventuellement au moins en partie sous forme éthérifiée ou bloquée par des groupes protecteurs, notamment acyle ou carbonate.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un additif choisi parmi les composés de formule (1)



15

dans laquelle :

- R^1 est un groupe alkyle, ou acyle de 1 à 6 atomes de carbone ou phényle,
- R^2 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou phényle de 1 à 6 atomes de carbone,
- 20 • R^3 est une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, éventuellement substituée, comportant avantageusement de 2 à 20 atomes de carbone,
- R^4 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 4 atomes de carbone, ou bien un groupe $-CO-R^5$
- 25 où R^5 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou alcoxy linéaire ou ramifié de 1 à 4 atomes de carbone,
- R^6 est un groupe polaire, notamment carbonyle ou amino
- n est un entier de 1 à 3,

• m est un entier de 1 à 3,

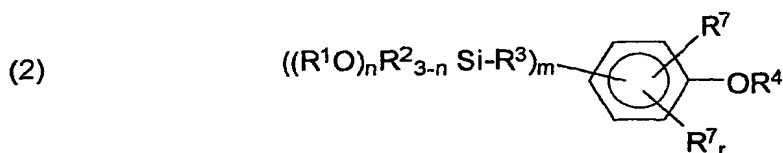
• p est un entier non nul,

• q est un entier nul ou non avec $p + m + q \leq 6$,

et lorsque n, m, p ou q est supérieur à 1, les groupes R^1 , respectivement R^2 , R^3 , R^4 , R^5

ou R^6 peuvent être identiques ou différents.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un additif de formule (2)

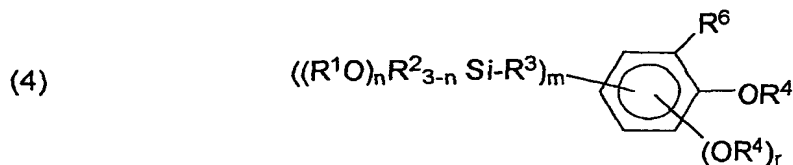
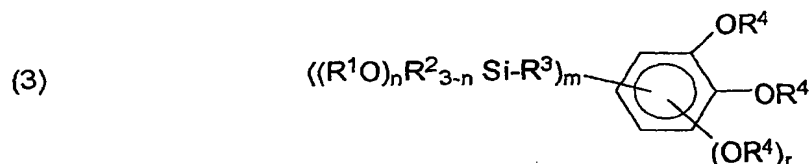


dans laquelle :

10 • $R^7 = OR^4$ ou R^6 , où R^4 et R^6 ont les significations précédentes,

• $r = 0$ ou 1.

5. Composition selon la revendication 3 ou 4, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un additif de formule (3) ou (4)

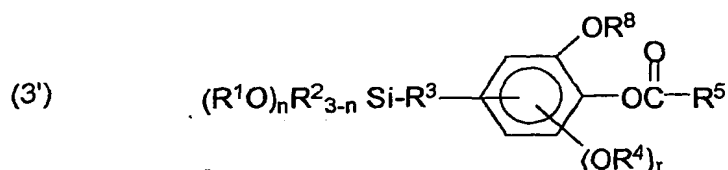


15 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisée en ce que dans la formule (1) (2) (3) ou (4) $m = 1$ et $n = 2$ ou 3.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un additif de formule (1) (2) ou (3) dans laquelle au moins

un groupe R^4 est un groupe $-CO-R^5$.

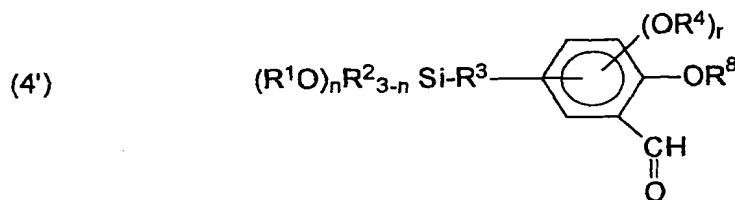
9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un additif de formule (3')



5 dans laquelle :

- R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 ont la signification indiquée plus haut,
- R^8 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 4 atomes de carbone, notamment méthyle ou éthyle,
- $r = 0$ ou 1, de préférence 0.

10 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un composé de formule (4')

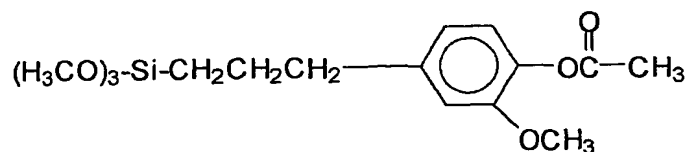


dans laquelle R^1, R^2, R^3, R^4, R^8 ont les significations précédentes.

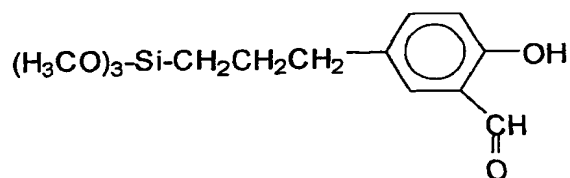
15 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 10, caractérisée en ce que dans la formule (1), (2), (3), (4), (3'), (4') :

- R^1 est un groupe méthyle, formyle ou acyle
- R^2 est un groupe méthyle ou éthyle
- R^3 est un radical éthylène ou propylène
- R^4 est un groupe méthyle, carboxy ou acétyle.

20 12. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un additif de formule suivante :



13. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un additif de formule suivante :



5

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un agent collant à base d'un polymère ou copolymère d'acétate de vinyle.

15. Fil de verre destiné au renforcement de matières notamment minérales, caractérisé en ce qu'il est revêtu d'une composition d'ensimage selon l'une quelconque des revendications précédentes.

16. Fil de verre selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il est obtenu à partir d'un verre alcali-résistant.

17. Utilisation d'un fil de verre selon la revendication 15 ou 16 pour le renforcement d'un produit cimentaire.

18. Produit cimentaire renforcé de fils de verre, caractérisé en ce que les fils sont tels que définis à la revendication 15 ou 16.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten Application No

PCT/TK 01/01589

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C25/40 C03C25/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 1 208 830 A (AB HÖGANÄSMETODER) 25 February 1960 (1960-02-25) the whole document	1-3, 15
A	---	4-14
A	FR 2 318 833 A (PILKINGTON BROTHERS LTD) 18 February 1977 (1977-02-18) cited in the application page 4, line 11 -page 7, line 19	1-18
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199531 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A96, AN 1995-234341 XP002159774 & JP 07 140146 A (KONICA CORP), 2 June 1995 (1995-06-02) abstract	1-13
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 September 2001

Date of mailing of the international search report

10/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interi Application No
PCT/FR 01/01589

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199019 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 1990-143658 XP002159775 & JP 02 089634 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD), 29 March 1990 (1990-03-29) abstract ---	1-13
A	US 4 783 495 A (PASTOR STEPHEN D ET AL) 8 November 1988 (1988-11-08) claims -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
information on patent family members

Internl : Application No
PCT/FR 01/01589

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 1208830 A	25-02-1960	CH 389137 A DE 1247625 B GB 876033 A	15-03-1965 30-08-1961
FR 2318833 A	18-02-1977	GB 1524232 A AR 209979 A AU 501535 B AU 1575676 A BE 844487 A BR 7604692 A CA 1066966 A DE 2633242 A DK 334276 A IE 43871 B IN 145440 A IT 1069523 B JP 1146010 C JP 52135334 A JP 57038546 B LU 75438 A MX 146102 A NL 7608114 A US 4123287 A ZA 7604040 A	06-09-1978 15-06-1977 21-06-1979 12-01-1978 24-01-1977 02-08-1977 27-11-1979 03-02-1977 25-01-1977 17-06-1981 14-10-1978 25-03-1985 12-05-1983 12-11-1977 16-08-1982 01-03-1977 14-05-1982 26-01-1977 31-10-1978 22-02-1978
JP 7140146 A	02-06-1995	NONE	
JP 2089634 A	29-03-1990	JP 2654121 B	17-09-1997
US 4783495 A	08-11-1988	NONE	

Demande internationale No
PCT/FR 01/01589

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
-------------	--	-------------------------------

X FR 1 208 830 A (AB HÖGANÄSMETODER)
25 février 1960 (1960-02-25)
le document en entier

A

A FR 2 318 833 A (PILKINGTON BROTHERS LTD)
18 février 1977 (1977-02-18)
cité dans la demande
page 4, ligne 11 -page 7, ligne 19

A DATABASE WPI
Section Ch, Week 199531
Derwent Publications Ltd., London, GB;
Class A96, AN 1995-234341
XP002159774
& JP 07 140146 A (KONICA CORP),
2 juin 1995 (1995-06-02)
abrégé

1-3, 15

4-14

1-18

1-13

X Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention non revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 septembre 2001

Dale d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/09/2001

Norm et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Bommel, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 01/01589

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199019 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 1990-143658 XP002159775 & JP 02 089634 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD), 29 mars 1990 (1990-03-29) abrégé</p>	1-13
A	<p>US 4 783 495 A (PASTOR STEPHEN D ET AL) 8 novembre 1988 (1988-11-08) revendications</p>	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 01/01589

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 1208830 A	25-02-1960	CH 389137 A	15-03-1965
		DE 1247625 B	
		GB 876033 A	30-08-1961
FR 2318833 A	18-02-1977	GB 1524232 A	06-09-1978
		AR 209979 A	15-06-1977
		AU 501535 B	21-06-1979
		AU 1575676 A	12-01-1978
		BE 844487 A	24-01-1977
		BR 7604692 A	02-08-1977
		CA 1066966 A	27-11-1979
		DE 2633242 A	03-02-1977
		DK 334276 A	25-01-1977
		IE 43871 B	17-06-1981
		IN 145440 A	14-10-1978
		IT 1069523 B	25-03-1985
		JP 1146010 C	12-05-1983
		JP 52135334 A	12-11-1977
		JP 57038546 B	16-08-1982
		LU 75438 A	01-03-1977
		MX 146102 A	14-05-1982
		NL 7608114 A	26-01-1977
		US 4123287 A	31-10-1978
		ZA 7604040 A	22-02-1978
JP 7140146 A	02-06-1995	AUCUN	
JP 2089634 A	29-03-1990	JP 2654121 B	17-09-1997
US 4783495 A	08-11-1988	AUCUN	